

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①1 **DE 32 15 890 A 1**

②1 Aktenzeichen: P 32 15 890.4  
②2 Anmeldetag: 29. 4. 82  
④3 Offenlegungstag: 3. 11. 83

⑤1 Int. Cl. 3:  
**C 09 C 3/00**  
C 08 K 9/00  
C 09 D 7/12  
C 09 J 3/00  
C 09 K 3/10  
D 21 H 3/78

DE 32 15 890 A 1

⑦1 Anmelder:  
Bassermann + Co, 6800 Mannheim, DE

⑦2 Erfinder:  
Grochal, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Egger, Kurt, 7500  
Karlsruhe, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Behandeln von mineralischen Füllstoffen und Verwendung der behandelten Füllstoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln von mineralischen Füllstoffen mit hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mitteln in wäßriger Aufschlämmung und umfaßt auch die Verwendung der so behandelten Füllstoffe bei der Herstellung von Papier, Klebstoffen, Anstrichmitteln, Dichtungsmassen, Gummi- oder Kunststoffmassen.

(32 15 890)

DE 32 15 890 A 1

Patentanwälte

Dr. Michael Hann

Dr. H.-G. Sternagel

Marburger Str. 38

6300 Gießen

(1463) H/He

Bassermann + Co, Mannheim

Verfahren zum Behandeln von mineralischen Füllstoffen  
und Verwendung der behandelten Füllstoffe

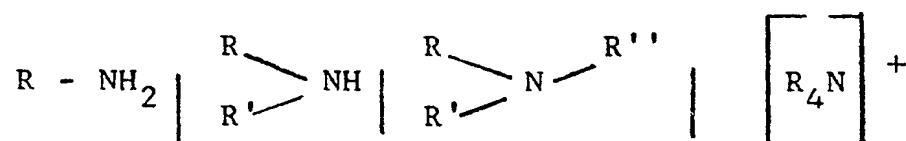
Patentansprüche:

1. Verfahren zum Behandeln von mineralischen Füllstoffen mit hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mitteln,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß man die Behandlung in einer wäßrigen Aufschlämmung der Füllstoffe, die mindestens 25 Gew.% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufschlämmung, enthält, unter Verwendung von 0,1 bis 5,0 Gew.% des hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mittels, bezogen auf das Gewicht des Füllstoffs, durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß das oberflächenaktive Mittel in Wasser löslich oder mit Wasser verdünnbar ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,

daß das oberflächenaktive Mittel eine wasserlösliche Verbindung einer Carbonsäure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das oberflächenaktive Mittel eine wasserlösliche Verbindung einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aromatischen Säure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das oberflächenaktive Mittel eine wasserlösliche Verbindung eines Kolophonium-, Balsam-, Wurzel- oder Tallölharzes ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das oberflächenaktive Mittel eine wasserlösliche Verbindung von Sojafettsäure ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das oberflächenaktive Mittel ein Ammonium-, oder Alkalisalz einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Fettsäure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das oberflächenaktive Mittel ein Salz einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Fettsäure mit

mindestens 8 Kohlenstoffatomen und eines primären, sekundären, ternären und quaternären Amins der allgemeinen Formel



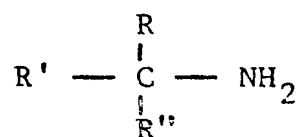
oder Hydrazins der allgemeinen Formel  $R''' - NH - NH_2$  ist, wobei in diesen Formeln

R, R', R'', R''' einen Wasserstoff,

oder

einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, bzw. Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Salz einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Fettsäure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und einer Aminohydroxyverbindung nach der allgemeinen Formel



ist, in der

R, R', R'' einen Wasserstoff

oder einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls mit Hydroxylgruppen substituierten Alkyl-, Alkylen- bzw. Aryl oder Alkylarylrest bedeuten.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Füllstoffen behandelt wird.

11. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 10 behandelten Füllstoffe bei der Herstellung von Papier, Klebstoffen, Anstrichmitteln, Dichtungsmassen, Gummi- oder Kunststoffmassen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln von mineralischen Füllstoffen und die Verwendung der so hergestellten modifizierten Füllstoffe.

5 Zur Verbesserung der Verträglichkeit und der physikalisch-chemischen Bindefähigkeit von mineralischen Füllstoffen an organische Stoffe oder Bindemittel, denen sie beigemischt sind, kennt man einige Verfahren, bei denen hydrophobierend wirkende oberflächenaktive Mittel auf die Oberfläche der Füllstoffe aufgebracht werden.

10 Zu diesen Verfahren gehören z.B.

1) Behandlung des Füllstoffs in Gegenwart eines organischen oder anorganischen Dispersionsmittels in einer Mühle in Gegenwart eines Oberflächenbehandlungsmittels, wobei in der Regel bei erhöhter Temperatur gearbeitet wird.

15 2) Behandlung des Füllstoffs bei erhöhter Temperatur durch Aufsprühen des Behandlungsmittels und/oder durch Verwendung von Fluidmischern oder anderen Misch- oder Knetvorrichtungen.

20 3) Behandlung der Füllstoffe durch Polymerisationsreaktionen von Monomeren, die an der Füllstoffoberfläche adsorbiert, gepfropft oder mit bekannten Mitteln an die Füllstoffoberfläche gekoppelt werden und anschließend durch Polymerisation eine Schutzschicht oder Hülle um die Füllstoffoberfläche erzeugen.

25 Aus der DE-PS 9 58 830 ist ein Verfahren zur Behandlung von natürlichem Calciumcarbonat mit oberflächenaktiven Stoffen bekannt, bei dem Calciumcarbonat in Gegenwart

synthetischer und natürlicher Fettsäuren, Aminofettsäuren, Säureamiden, Fettalkoholen, Wachsen oder Harzen bei mindestens 80°C gemahlen wird. Diese hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Stoffe werden dem Calciumcarbonat in unverdünntem Zustand zugesetzt. Es soll dadurch erreicht werden, daß die Zusammenballung der Kreideteilchen verhindert und ihre Einarbeitung in Kunststoffe erleichtert wird.

Die DE-OS 27 27 845 zeigt oberflächenbehandelte mineralische Füllstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung. Zur Herstellung der oberflächenbehandelten Füllstoffe kann man so vorgehen, daß entweder der Füllstoff in Gegenwart eines organischen oder anorganischen Dispergiermittels in einer Mühle mit einem Mikromahlkörper in Gegenwart der Oberflächenbehandlungsmittel vermahlen wird, oder daß der Füllstoff durch Vermahlung hergestellt und anschließend oberflächenbehandelt wird. Die Zugabe des gegebenenfalls bis auf 80°C erwärmten Oberflächenbehandlungsmittels kann auch durch Aufsprühen und/oder durch Verwendung von Fluidmischern bzw. Misch- oder Knetvorrichtungen erfolgen. Auch bei diesen Arbeitsweisen werden hydrophobierend wirkende oberflächenaktive Mittel verwendet, die aber in unverdünntem Zustand mit dem zu behandelnden Füllstoff in Berührung gebracht werden.

Die genannten Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Füllstoffen benötigen oft aufwendige Apparaturen und stellen einen zusätzlichen Verfahrensschritt bei der Herstellung des Füllstoffes dar. Ferner erlauben sie im Regelfall die Herstellung nur eines bestimmten Füllstoffs mit vorgegebener Kornverteilung und mit einer bestimmten

Art und Menge des Behandlungsmittels an seiner Oberfläche. Der Anwender ist dann nur auf die ihm als Handelsware angebotene konkrete Füllstoffqualität angewiesen.

- 5 Eine erwünschte Abmischung verschiedener Füllstoffe mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen, die für die Erreichung der optimalen Produkteigenschaften oft unumgänglich ist, bleibt dadurch stark eingeschränkt. Zusätzliche Probleme treten bei der Verwendung der in dieser
- 10 Weise hydrophobierten Füllstoffe auf, wenn man sie in wäßrigem Medium verwendet, da sie schwer dispergierbar sind.

- Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe herkömmliche mineralische Füllstoffe in einfacher und wirtschaftlicher
- 15 Weise einzeln oder im Gemisch mit hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mitteln so behandelt werden können, daß oberflächenbehandelte Füllstoffe entstehen, die sich mit Vorteil auf zahlreichen Gebieten verwenden lassen.
- 20 Zur Aufgabe der Erfindung gehört auch das Aufzeigen von nützlichen Verwendungen der nach dem Verfahren der Erfindung behandelten Füllstoffe.

- Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zum Behandeln von mineralischen Füllstoffen mit
- 25 hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mitteln. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung in einer wäßrigen Aufschlämmung der Füllstoffe, die mindestens 25 Gew.% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufschlämmung, enthält, unter Verwendung von

0,1 bis 5,0 Gew.% des hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mittels, bezogen auf das Gewicht des Füllstoffs, durchführt.

Es ist überraschend, daß durch dieses einfache Verfahren, das weder eine erhöhte Temperatur, noch besondere Einrichtungen wie Mühlen oder Fluidmischer, erfordert, oberflächenbehandelte mineralische Füllstoffe erhalten werden, die sich durch hervorragende Eigenschaften auszeichnen.

Um die bei dem Verfahren der Erfindung vorliegende Zusammensetzung aus Wasser, Füllstoff und oberflächenaktivem Mittel in aufgeschlammtem Zustand zu halten, ist es erforderlich, daß die fließfähige Masse in Bewegung gehalten wird. In Abhängigkeit von dem Wassergehalt und der Konzentration der Füllstoffe und des oberflächenaktiven Mittels besitzen die Zusammensetzungen unterschiedliche Viskositäten, wodurch auch verschiedenartige Bewegungs- und Röhreinrichtungen erforderlich werden. Für die in Betracht kommenden Viskositäten der Zusammensetzungen lassen sich jedoch übliche Rühr- und Bewegungseinrichtungen verwenden. Bei relativ dünnflüssigen Zusammensetzungen können Rührkessel mit Blatt- oder Schaufelrührern benutzt werden. Solche Zusammensetzungen enthalten bevorzugt mindestens 40% Wasser. Für das Aufschlännen von Zusammensetzungen von höherer Viskosität lassen sich auch Naßmahleinrichtungen verwenden, wobei die hydrophobierend wirksamen oberflächenaktiven Mittel vor oder während des Naßmahlens zugegeben werden.

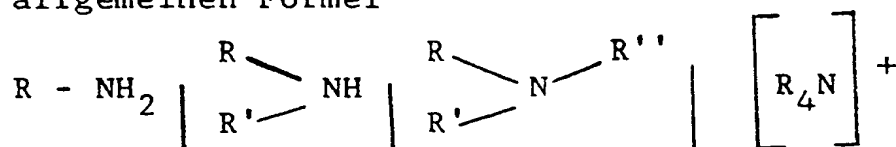
Das hydrophobierend wirkende oberflächenaktive Mittel ist in der wäßrigen Aufschlammung des Füllstoffs bevorzugt in

einer Menge von 0,2 bis 4 Gew.%, insbesondere 0,3 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Füllstoffs, vorhanden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mittel sind bevorzugt in Wasser löslich oder mindestens mit Wasser verdünnbar. Sie sind bevorzugt wasserlösliche Verbindungen einer Carbonsäure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen. Unter diesen Säuren sind wasserlösliche Verbindungen einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aromatischen Säure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Eine andere bevorzugte Gruppe von hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mitteln sind wasserlösliche Verbindungen eines Kolophonium-, Balsam-, Wurzel- oder Tallölharzes. Zu den bevorzugten oberflächenaktiven Mitteln bei der Erfindung gehören ferner wasserlösliche Verbindungen von Sojafettsäure.

Da die zuvor angeführten Säuren als freie Säure meist eine nicht ausreichende Löslichkeit in Wasser für die Zwecke der Erfindung besitzen, werden im Regelfall deren wasserlösliche Salze verwendet, wie Ammoniumsalze, Salze von Aminen, Alkalisalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze. Wegen ihres seifenartigen Charakters werden diese Salze auch kurz als "Seifen" bezeichnet.

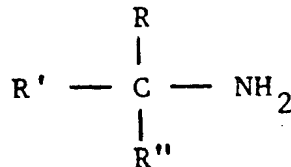
Als kationische Partner kommen bei den gemäß der Erfindung als oberflächenaktive Mittel dienenden Carbonsäure auch primäre, sekundäre, ternäre und quaternäre Amine der allgemeinen Formel



oder Hydrazine der allgemeinen Formel  $R''' - NH - NH_2$   
 in Betracht, wobei in diesen Formeln  
 R, R', R'', R''' einen Wasserstoff oder einen geradketti-  
 gen oder verzweigten Alkyl-, bzw. Aryl- oder Alkylaryl-  
 5 rest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Ein anderer bevorzugter kationischer Salzbildner für die  
 hydrophobierenden oberflächenaktiven Mittel bei der Er-  
 findung sind Aminohydroxiverbindungen der allgemeinen  
 Formel

10



in der R, R, R'' einen Wasserstoff oder einen geradketti-  
 gen oder verzweigten, gegebenenfalls mit Hydroxylgruppen  
 substituierten Alkyl-, Alkylen- bzw. Aryl- oder Alkylaryl-  
 rest bedeuten.

15 Bei einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung  
 wird ein Gemisch von Füllstoffen in wäßriger Aufschläm-  
 mung mit dem hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven  
 Mittel behandelt. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, daß  
 in Abhängigkeit von dem herzustellenden Endprodukt bereits  
 20 die gewünschten behandelten Mischungen der Füllstoffe in  
 einfacher Weise hergestellt werden können.

Zur Erleichterung der Verteilung des hydrophobierend wir-  
 kenden oberflächenaktiven Mittels kann man mit Wasser  
 mischbare organische Flüssigkeiten, wie Alkohole und  
 25 Glykoläther, zusetzen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der mineralischen Füllstoffe erfolgt in der Regel bei Umgebungstemperatur, doch können erhöhte oder auch erniedrigte Temperaturen verwendet werden. Da die Abscheidung der hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mittel auf der Oberfläche der mineralischen Füllstoffe rasch erfolgt, sind Behandlungszeiten von bis zu 30 Minuten in der Regel ausreichend. In vielen Fällen wird eine befriedigende Wirkung schon bei einer Behandlungszeit von 5 Minuten erreicht. Es sind aber auch längere oder kürzere Behandlungszeiten möglich als die zuvor angegebenen.

Das Verfahren nach der Erfindung läßt sich auch kontinuierlich durchführen. Dazu kann man z.B. die Ausgangsstoffe kontinuierlich in einen Rührkessel einbringen und die Aufschlammung kontinuierlich abführen. Die Verweilzeit der Aufschlammung wird so eingestellt, daß eine ausreichende Abscheidung des hydrophobierend wirkenden oberflächenaktiven Mittels auf dem Füllstoff stattfindet.

Als mineralische Füllstoffe, die beim Verfahren gemäß der Erfindung behandelt werden sollen, kommen in erster Linie Carbonate, wie Calciumcarbonat und Dolomit in Betracht, aber auch andere übliche Füllstoffe, wie Kaolin, Bariumsulfat, Glimmer, Asbest, Talkum, Quarzmehl. Es können auch Mischungen der Füllstoffe verwendet werden. Die mineralischen Füllstoffe besitzen in der Regel einen Korngrößenbereich von 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$ .

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen mineralischen Füllstoffe können als solche in Form der wäßrigen Aufschlammung aber auch nach dem Trocknen als Zusatzstoffe

auf zahlreichen Gebieten verwendet werden. Bevorzugte Anwendungsgebiete der behandelten Füllstoffe sind die Herstellung von Papier, Klebstoffen, Anstrichmitteln, Dichtungsmassen, Gummi- oder Kunststoffmassen.

- 5   Gegenüber unbehandelten Füllstoffen zeichnen sich die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen behandelten Füllstoffe ferner durch höhere Wasserfestigkeit, bessere Wetterbeständigkeit, geringere Quellbarkeit oder höhere Oberflächenglätte aus, wobei sich aus der zuletzt  
10   genannten Eigenschaft eine bessere Reinigungsfähigkeit der Filmoberfläche ergibt.

Die Erfindung wird in den Beispielen noch näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festge-  
15   stellt wird.

#### Beispiel 1

In einem Glasbehälter werden 20 Teile Stearinsäure, 70 Teile Wasser und 10 Teile 2-Amino-2-methyl-1-propanol zu einer seifenartigen Masse vermischt. Man löst 10 Teile  
20   dieser Seife in 300 Teilen  $H_2O$  und setzt unter Rühren 200 Teile eines Calciumcarbonats (Korngrößenbereich von 0,5 - 20  $\mu m$ ) zu. Man setzt das Rühren für etwa 5 Minuten fort und erhält eine stabile Füllstoffsuspension eines mit ca. 1% Stearinsäure behandelten Füllstoffs. Zur Er-  
25   höhung der Lagerstabilität kann man anschließend die üblichen Mengen von Netzmitteln und/oder Verdickungsmitteln zusetzen. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn der Füllstoff mit Wasser vorgelegt und die Seife nachträglich beigemischt wird.

Die wäßrige Füllstoffsuspension kann als solche oder nach dem Trocknen bei der Verarbeitung von Polyvinylchlorid als Zusatz verwendet werden. Das Trocknen kann in üblichen Einrichtungen und nach üblichen Arbeitsweisen für das Trocknen von Füllstoffen erfolgen.

Bei einer anderen Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung kann man unter Verwendung gleicher oder erhöhter Mengen an Ausgangsstoffen die Seife bereits vor, während oder nach dem Mahlvorgang zudosieren. Der so behandelte Füllstoff verhält sich nach der Trocknung gleich wie die auf dem trockenen Wege mit Stearinsäure behandelten Füllstoffe. Er ist hydrophob und läßt sich ohne Zusatz von Dispergiermitteln in Wasser nur sehr schwer dispergieren.

#### Beispiel 2

15 Man mischt die folgenden Stoffe bis eine homogene Lösung entstanden ist:

	Wasser	20 Gew.teile
	Sojafettsäure (destilliert)	30 Gew.teile
	NH <sub>4</sub> OH (25%ig)	15 Gew.teile
20	Butyldiglykol	20 Gew.teile
	Isopropylalkohol	15 Gew.teile
		<hr/>
		100 Gew.teile

Diese Zusammensetzung enthält Butyldiglykol und Isopropylalkohol, um die Ammoniumseife der Sojafettsäure in dieser konzentrierten Form löslich zu machen. Die Zusammensetzung ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und ist auch bei niedrigen Temperaturen stabil.

Ein Calciumcarbonat wird wie in Beispiel 1 in einer wäßrigen Suspension mit der Ammoniumseife der Sojafettsäure behandelt.

- Ein derartig behandelter mineralischer Füllstoff eignet sich besonders als Zusatz bei der Herstellung von Dispersionsfarben. Solche Dispersionsfarben ergeben Farbaufstriche von erhöhter Elastizität, verbesserter Hydrophobie und ausgezeichneter Scheuerfestigkeit.

### Beispiel 3

- 10 In diesem Beispiel wird gezeigt, welchen Einfluß das erfindungsgemäße Verfahren bei Behandlung eines oder mehrerer Füllstoffe auf die Scheuerwerte von Überzügen, die solche Füllstoffe enthalten, besitzt.

- 15 In einer Rührvorrichtung mit hohen Scherkräften wurde zum Vergleich folgende Testpaste hergestellt:

	Wasser	100,0 Gew.teile
	Dispergiermittel auf Acrylat-Basis	25,0 Gew.teile
	Ammoniak (25%ig)	3,0 Gew.teile
	Entschäumer	0,6 Gew.teile
20	Konservierungsmittel	2,0 Gew.teile
	Celluloseäther 2%ig	190,0 Gew.teile
	Titandioxid-Rutil	80,0 Gew.teile
	Marmormehl (0,1-20,0 $\mu$ m)	350,0 Gew.teile
25	Calciniertes Kaolin (PoleStar 200 P)	100,0 Gew.teile
	Mikronisiertes Talkum	50,0 Gew.teile
	Testbenzin	8,0 Gew.teile
	Butylglykolacetat	6,0 Gew.teile

Aus dieser Testpast wurden Dispersionsfarben hergestellt, indem 8, 9, 10 bzw. 12 % einer 50%igen wäßrigen Dispersion eines Styrolbutylacrylat-Copolymeren zugegeben wurde. Die Zusammensetzungen der Dispersionsfarben sind nachstehend  
5 angegeben:

Nr. 1 920 Gew.teile Paste und 80 Gew.teile Dispersion  
Nr. 2 910 Gew.teile Paste und 90 Gew.teile Dispersion  
Nr. 3 900 Gew.teile Paste und 100 Gew.teile Dispersion  
Nr. 4 880 Gew.teile Paste und 120 Gew.teile Dispersion

10 Die Aufstriche dieser Streichfarben dienten bei der Auswertung der Scheuerbeständigkeit nach DIN 53778 als Vergleichsstandard, um die Effektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens zu bewerten.

Scheuerbeständigkeit nach DIN 53 778:

15	<u>Versuche</u>	<u>Scheuerzyklen</u>
	Nr. 1	950
	Nr. 2	1300
	Nr. 3	2200
	Nr. 4	4000

20 Für die Füllstoffoberflächenbehandlung wurde die im Beispiel 2 beschriebene Mischung (ca. 30%ige Wirkstoffkonzentration) verwendet. Die Menge der Wirkstoffsubstanz betrug ca. 0,7 Teile auf 100 Teile des zu behandelnden Füllstoffs bzw. der zu behandelnden Füllstoffmischung.

25

~~In der gleichen Rührvorrichtung wurde folgende Testpaste~~  
vorbereitet. Durch die eingehaltene Reihenfolge der Zugabe wurde nur das Marmormehl (0,1-20 µm) mit dem hydro-

phobierend wirkenden oberflächenaktiven Mittel behandelt.

Diese Testpaste hatte folgende Zusammensetzung:

	Wasser	100,0 Gew.teile
	Mischung aus Beispiel 2	8,2 Gew.teile
5	Marmormehl	350,0 Gew.teile
	Celluloseäther 2%ig	190,0 Gew.teile
	Konservierungsmittel	2,0 Gew.teile
	Entschäumer	0,6 Gew.teile
	Dispergiermittel auf Acrylatbasis	25,0 Gew.teile
10	Ammoniak (25%ig)	3,0 Gew.teile
	Titandioxid-Rutil	80,0 Gew.teile
	Kaolin	100,0 Gew.teile
	Mikronisiertes Talkum	50,0 Gew.teile
	Testbenzin	8,0 Gew.teile
15	Butylglykolacetat	6,0 Gew.teile

Aus dieser Testpaste, die mit Ausnahme des Gehaltes an hydrophobierend wirkendem oberflächenaktiven Mittel, mit der Standardvergleichssubstanz identisch war, wurden durch Zusatz von 8, 10 und 12 % der gleichen Dispersion eines Styrolbutylacrylatpolymeren Dispersionsfarben hergestellt.

Die Dispersionsfarben hatten folgende Zusammensetzung:

Nr. 5	920 Gew.teile Paste und 80 Gew.teile Dispersion
Nr. 6	900 Gew.teile Paste und 100 Gew.teile Dispersion
25 Nr. 7	880 Gew.teile Paste und 120 Gew.teile Dispersion

Scheuerbeständigkeit nach DIN 53 778:

	<u>Versuche</u>	<u>Scheuerzyklen</u>
	Nr.5	3300
	Nr.6	8000
5	Nr. 7	>10000

Um die Effektivität und Variabilität des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens noch weiter zu demonstrieren, wurde im  
folgenden Versuch ein Füllstoffgemisch unter Rühren ober-  
flächenbehandelt. Die Komponenten wurden in der angegebene-  
10 nen Reihenfolge in das Rührgefäß eingebracht.

	Wasser	100,0 Gew.teile
	Mischung von Beispiel 2	5,3 Gew.teile
	Marmormehl (0,1 - 20 <sub>um</sub> )	350,0 Gew.teile
	Kaolin	100,0 Gew.teile
15	Celluloseäther 2%ig	190,0 Gew.teile
	Konservierungsmittel	2,0 Gew.teile
	Entschäumer	0,6 Gew.teile
	Dispergiermittel auf Acrylatbasis	25,0 Gew.teile
	Ammoniak (25%ig)	3,0 Gew.teile
20	Titandioxid-Rutil	80,0 Gew.teile
	Mikronisiertes Talkum	50,0 Gew.teile
	Testbenzin	8,0 Gew.teile
	Butylglykolacetat	6,0 Gew.teile

Aus dieser Testpaste, die oberflächenbehandeltes Calcium-  
25 carbonat und oberflächenbehandeltes Kaolin enthielt, wur-  
den Dispersionsfarben durch Zusatz von 7, 8, 10 und 12 %  
der bereits definierten Dispersion eines Styrolbutyl-  
acrylat-Copolymeren hergestellt.

Nachstehend ist die Zusammensetzung der Dispersionsfarben angegeben:

Nr. 8	930 Gew.teile Paste und 70 Gew.teile Dispersion
Nr. 9	920 Gew.teile Paste und 80 Gew.teile Dispersion
5 Nr. 10	900 Gew.teile Paste und 100 Gew.teile Dispersion
Nr. 11	880 Gew.teile Paste und 120 Gew.teile Dispersion

Scheuerbeständigkeit nach DIN 53 778:

	<u>Versuche</u>	<u>Scheuerzyklen</u>
	Nr. 8	2000
10	Nr. 9	6000
	Nr. 10	> 10000
	Nr. 11	> 20000

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Ohne Füllstoffbehandlung

15	<u>Versuche</u>	<u>Dispersionsanteil</u>	<u>Scheuerzyklen</u>
	Nr. 1	8 %	950
	Nr. 2	9 %	1300
	Nr. 3	10 %	2200
	Nr. 4	12 %	4000

20	<u>Nur Marmorpulver mit 0,7 Gew.% oberflächenbehandelt</u>		
	Nr. 5	8 %	3300
	Nr. 6	10 %	8000
	Nr. 7	12 %	> 10000

Marmorpulver und Kaolin mit 0,7 Gew.%  
oberflächenbehandelt

<u>Versuche</u>	<u>Dispersionsanteil</u>	<u>Scheuerzyklen</u>
Nr. 8	7 %	2000
5 Nr. 9	8 %	6000
Nr. 10	10 %	>10000
Nr. 11	12 %	>20000

Aus den Versuchen geht hervor, daß durch die Oberflächenbehandlung der Füllstoffe mit hydrophobierend wirkenden  
 10 oberflächenaktiven Mitteln die Scheuerbeständigkeit von Dispersionsfarben wesentlich erhöht wird. Für waschfeste Farben liegt die Scheuerbeständigkeit gemäß DIN 53 778 bei mindestens 1000 Scheuerzyklen, wogegen bei Versuch 8 mit oberflächenbehandelten Füllstoffen gemäß der Erfin-  
 15 dung bereits bei einem Dispersionsanteil von 7 Gew.% eine Scheuerbeständigkeit von 2000 Scheuerzyklen erreicht wird.

Beispiel 4

In einem 3 l-Glasbecher werden 1000 ml Wasser und 14,3 g einer 70%igen Kolophonium-Natriumseife vorgelegt. An-  
 20 schließend werden 1000 g einer 10<sub>μ</sub>m Kreide \* unter Rühren in diese Lösung eindispersiert. Man erhält eine 50%ige wäßrige Kreideaufschlammung, die mit ca. 1 Gew.% Kolophonium (auf Füllstoffe bezogen) oberflächenbehandelt ist. Diese Aufschlammung läßt sich nach Bedarf direkt als solche  
 25 verwenden, oder man kann sie durch Filtration und nachfol-

\* Pariser Kreide P 5 / Fa. Bassermann + Co

gende Trocknung in eine pulvrige, mit Kolophonium behandelte Kreide überführen. Eine solche behandelte Kreide läßt sich mit Vorteil als verstärkender Füllstoff, z.B. in Gummi- oder Kunststoffmischungen einsetzen. Es ist von Bedeutung, daß ein solcher Füllstoff durch die bisher übliche Oberflächenbehandlung, wie sie in der DE-PS 9 58 830 und DE-OS 27 27 845 beschrieben ist, auf trockenem Wege nicht herstellbar ist, da man mit Hilfe der dort beschriebenen Verfahren nur einen verklumpten Füllstoff erhält, wobei gleichzeitig die Mischvorrichtung verklebt.

Im Gegensatz dazu führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einer gleichmäßigen Verteilung des Kolophoniums an der Füllstoffoberfläche. Auch nach der Trocknung erhält man einen nicht-klebrigen, rieselfähigen Füllstoff, der nicht blockt und praktisch keiner Nachvermahlung bedarf.

#### Beispiel 5

In diesem Beispiel wurde untersucht, welchen Einfluß eine erfindungsgemäß behandelte Kreide auf die Eigenschaften eines mit dieser Kreide gefüllten Papiers ausübt.

Auf einem Laborblattbildner wurden folgende Blätter hergestellt:

- 1) Reiner Zellstoff
- 2) Zellstoff und Kreide (unbehandelt)
- 3) Zellstoff und eine mit ca. 1% Kolophonium behandelte Kreidesuspension in Wasser, wie sie in Beispiel 4 beschrieben ist.

Im Versuch 3 wurde die unmittelbar erhaltene wäßrige Aufschlammung des behandelten Füllstoffs verwendet.

An den hergestellten Blättern wurde der Glührückstand und der Berstdruck gemessen.

5	Versuch Nr.:	Glührückstand	Berstdruck
	1	0,5 %	100 %
	2	3,5 %	
		davon 3,0 % als CaO	86 %
		entsprechend 5,36 % $\text{CaCO}_3$	
10	3	5,0 %	
		davon 4,5 % als CaO	102 %
		entsprechend 8,04 % $\text{CaCO}_3$	

Die besten Ergebnisse zeigte die mit Kolophonium gemäß der Erfindung behandelte Kreide von Versuch 3.

- 15 Es konnte überraschenderweise bei einem höheren Füllgrad (hoher Glührückstand) auch ein höherer Berstdruck gemessen werden. Offensichtlich trägt die Kolophoniumbehandlung zu einer Verfestigung der Papiermasse und somit auch zu höherem Berstdruck bei.

### Beispiel 6

Bei der Herstellung von thermoplastischen Schuhsohlen konnten aus qualitativen Gründen in einer üblichen Mischung nur 10 Gew.-Teile eines natürlichen Micro-

5 dolomits verwendet werden.

In der sonst gleichen Mischrezeptur wurde ein Microdolomit verwendet, der auf gleiche Weise wie in Beispiel 4 beschrieben oberflächenbehandelt worden war.

Überraschenderweise konnte dabei der Füllstoffanteil

10 auf 15 Gew.-Teile erhöht werden, ohne daß qualitative Nachteile wie Verschlechterung des Abriebs, der Reißfestigkeit, Transparenz bzw. Erhöhung der Mooney-Viskosität festgestellt wurden.

Durch den erfindungsgemäß oberflächenbehandelten Micro-

15 dolomit kann man infolgedessen den Füllstoffanteil ohne qualitative Einbuße um 50 % erhöhen und dadurch die Produktionskosten bedeutend senken.



D2  
Translation

(19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY (12) PATENT SPECIFICATION  
(11) DE 32 15 890 A1



GERMAN  
PATENT  
OFFICE

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>:  
C 09 C 03/00  
C 08 K 09/00  
C 09 D 07/12  
C 09 J 03/00  
C 09 K 03/10  
D 21 H 03/78

(21) Reference: P 32 15 890.4  
(22) Application date: 29 Apr 82  
(43) Disclosure date: 03 Nov 83

<p>(71) Applicant:</p> <p>Bassermann + Co. 6800 Mannheim DE</p>	<p>(72) Inventors:</p> <p>Grochal, Peter, Dr., Dipl.- Chem; Egger, Kurt, 7500 Karlsruhe, DE</p>
---	---

Request for examination submitted per § 44 PatG

(54) Procedure for the treatment of mineral fillers and utilization of the treated fillers

The invention concerns a procedure for the treatment of mineral fillers with surfactants that render them hydrophobic, in aqueous slurries and comprises also the utilization of the fillers so treated in the manufacture of paper, adhesives, coating materials, sealing compositions, rubber and plastic compositions.



Patent attorneys  
Dr. Michael Hann  
Dr. H.-G. Sternagel  
Marburger St. 38  
6300 Giessen

(1463) H/He

Bassermann + Co., Mannheim

Procedure for the treatment of mineral fillers and utilization of the treated fillers

---

Patent claims:

1. Procedure for the treatment of mineral fillers with surfactants that render them hydrophobic, **characterized by** performing the treatment in an aqueous slurry of the fillers, containing at least 25 wt.-% water, relative to the total weight of the slurry, using 0.1 to 5.0 wt.-% of the surfactant that renders them hydrophobic, relative to the weight of filler.
2. Procedure according to claim 1, **characterized by** the surfactant being soluble in water, or allowing dilution with water.
3. Procedure according to claim 1 or 2, **characterized by** the surfactant

-2-

being a water-soluble compound of a carboxylic acid with at least 8 C atoms.

4. Procedure according to one of the claims 1 through 3, **characterized by** the surfactant being a water-soluble compound of a saturated or unsaturated aliphatic or aromatic acid with at least 8 C atoms.
5. Procedure according to one of the claims 1 through 3, **characterized by** the surfactant being a water-soluble compound of a colophony, balsam, rosin or tall-oil resin.
6. Procedure according to one of the claims 1 through 3, **characterized by** the surfactant being a water-soluble compound of soybean oil fatty acid.
7. Procedure according to one of the claims 1 through 4, **characterized by** the surfactant being an ammonium or alkali salt of a saturated or unsaturated aliphatic fatty acid with at least 8 C atoms.
8. Procedure according to one of the claims 1 through 4, **characterized by**



the surfactant being a salt of a saturated or unsaturated aliphatic fatty acid

-3-

with at least 8 C atoms and a primary, secondary, tertiary or quaternary amine of general formula

or a hydrazine of general formula  $R'''-NH-NH_2$ , where in these formulae R, R', R'', R''' mean a hydrogen,  
or  
a linear or branched alkyl, or aryl, or alkylaryl rest with 1 to 15 C atoms.

9. Procedure according to one of the claims 1 through 4, **characterized by** the surfactant being a salt of a saturated or unsaturated aliphatic fatty acid with at least 8 C atoms and an amino-hydroxy compound of general formula

where

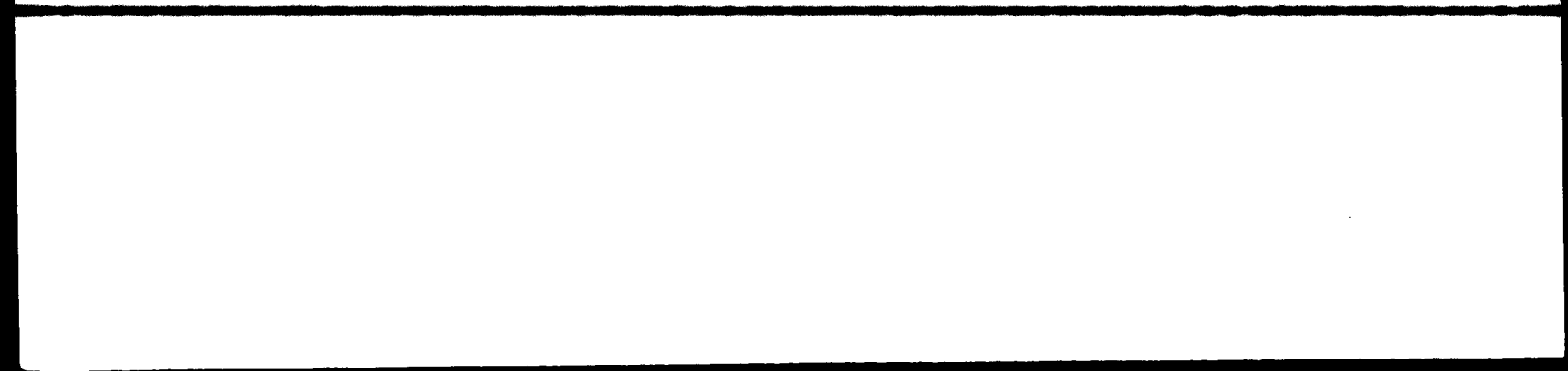
R, R', R'' mean a hydrogen

or a linear or branched alkyl, alkene, or aryl, or alkylaryl rest, optionally substituted with hydroxyl groups.

10. Procedure according to one of the claims 1 through 9, **characterized by** a mixture of fillers being treated.

-4-

11. Utilization of the fillers treated according to claims 1 through 10 in the manufacture of paper, adhesives, coating materials, sealing compositions, rubber or plastic compositions.



The invention concerns a procedure for the treatment of mineral fillers and the utilization of the modified fillers so manufactured.

A few procedures are known to improve the compatibility and physical-chemical bonding ability of mineral fillers to organic materials or bonding agents with which they are mixed, in which surfactants that render these fillers hydrophobic are applied to the surface of the fillers.

Among these procedures are, for instance

- 1) Treatment of the filler in the presence of an organic or inorganic dispersant in a mill, in the presence of a surfactant, as a rule operating at increased temperatures.
- 2) Treatment of the filler at increased temperature, by spraying on the treatment agent and/or by using fluid mixers, or other mixing or kneading devices.
- 3) Treatment of the fillers by the polymerization reaction of monomers adsorbed, grafted or coupled by known means onto the surface of the fillers, subsequently creating a protective layer or shell over the filler surface by polymerization.

A procedure is known from DE-PS 9 58 830, for the treatment of natural calcium carbonate with surfactants, in which the calcium carbonate is milled at at least 80

-6-

°C in the presence of synthetic and natural fatty acids, amino-fatty acids, acid amides, fatty alcohols, waxes or resins. These surfactants, that act by rendering hydrophobic, are added undiluted to the calcium carbonate. This is intended to prevent the agglomeration of the chalk particles, facilitating their incorporation into the plastic.

DE-OS 27 27 845 shows surface-treated mineral fillers and procedures for their manufacture. The procedure for the manufacture of surface-treated fillers is that either the filler is milled in the presence of an organic or inorganic dispersant, in a mill with a micro-grinding medium, in the presence of the surfactant, or the filler is manufactured by milling and is then surface-treated. The addition of the surfactant, optionally heated to up to 80 °C, can also be accomplished by spraying it on and/or by using fluid mixers, or mixing or kneading devices. Surfactants that render hydrophobic are also used in these procedures; they are placed undiluted in contact with the filler to be treated.

The procedures mentioned for the treatment of the surfaces of fillers often require expensive equipment and represent an additional procedural step in the manufacture of the filler. In addition, as a rule they allow the manufacture of only one specific filler with a defined grain size distribution and with a certain type and



-7-

amount of treatment agent for its surface. The user is then limited to only the concrete filler quality offered as commercial product.

This severely limits any desired mixture of different fillers with various particle size distributions, which are often essential to obtaining optimum product properties. Additional problems arise during the use of the fillers rendered hydrophobic in this manner, if they are used in an aqueous medium, since they are difficult to disperse.

It was hence the task of the invention to make available a procedure to treat traditional mineral fillers with surfactants that render them hydrophobic in a simple and economical manner, individually or as mixtures, in such a way that surface-treated fillers are produced that can advantageously be used in numerous areas. It is also part of the task of the invention to point out useful applications of the fillers treated by the procedure according to the invention.

In accordance with the invention, this task is accomplished by a procedure for the treatment of mineral fillers with surfactants that render them hydrophobic. This procedure is characterized by performing the treatment in an aqueous slurry of the fillers that contains at least 25 wt.-% water, relative to the total weight of the

-8-

slurry, using 0.1 to 5.0 wt.-% of the surfactant that renders hydrophobic, relative to the weight of the filler.

It is surprising that by means of this simple procedure that requires neither increased temperatures, nor special equipment such as mills or fluid mixers, it is possible to obtain surface-treated mineral fillers characterized by outstanding properties.

To maintain the composition of water, filler and surfactant of the procedure of the invention as a slurry, it is necessary that the flowable mass be kept in motion. Depending on the water content and the concentration of filler and the surfactant, the compositions have different viscosities, which also requires different movement and stirring devices. However, for the viscosities and compositions considered, the usual stirring and motion-generating devices can be used. For relatively thin-bodied compositions, stirrer vessels with blade or bladed disk turbines can be used. Such compositions preferably contain at least 40 % water. To slurry compositions of higher viscosity, wet-milling devices can also be used, where the surfactant that renders hydrophobic can be added before or during wet-milling.

The surfactant that renders hydrophobic is preferably present in the aqueous



-9-

slurry of the filler in amounts of 0.2 to 4 wt.-%, in particular 0.3 to 3 wt.-%, relative to the weight of filler.

The surfactants that render hydrophobic used in the procedure according to the invention are preferably water-soluble, or at least, can be diluted with water. They are preferably water-soluble compounds of a carboxylic acid with at least 8 C atoms. Among these acids, water-soluble compounds of a saturated or unsaturated aliphatic or aromatic acid with at least 8 C atoms are preferred. Another preferred group of surfactants that render hydrophobic are water-soluble compounds of a colophony, balsam, rosin or tall-oil resin. Among the preferred surfactants of the invention are also water-soluble compounds of soybean oil fatty acids.

Since the acids mentioned previously are usually not sufficiently soluble as free acids for the purposes of the invention, as a rule their water-soluble salts are used, such as ammonium salts, salts of amines, alkali salts such as sodium or potassium salts. Because of their soap-like character, these salts are called "soaps", in brief.

Cationic partners to be considered for the carboxylic acid serving as surfactants according to the invention are also primary, secondary tertiary and quaternary amines of general formula

-10-

or hydrazines of general formula  $R'''-NH-NH_2$ , where in these formulae R, R', R'', R''' mean a hydrogen, or a linear or branched alkyl, or aryl or alkylaryl rest, with 1 to 15 C atoms.

Another preferred cationic salt-forming compound for the surfactants that render hydrophobic in the invention, are amino-hydroxy compounds of general formula

where R, R', R'' represent a hydrogen, or a linear or branched, alkyl, alkene, or aryl or alkylaryl rest, optionally substituted with hydroxyl groups.



In an advantageous implementation form of the invention, a mixture of fillers is treated in an aqueous slurry with a surfactant that renders them hydrophobic. This mode of operation has the advantage that depending on the end product to be manufactured, the desired treated mixtures of fillers can be manufactured in a simple way.

To facilitate the distribution of the surfactant that renders hydrophobic, organic liquids miscible with water can be added, such as alcohols and glycol ethers.

-11-

As a rule, the treatment of mineral fillers according to the invention takes place at room temperature, but higher or lower temperatures can also be used. Since the deposition of the surfactant that renders hydrophobic is rapid on the surface of the mineral filler, treatment times of 30 min are sufficient, as a rule. In many cases, a satisfactory effect can already be obtained with a treatment time of 5 min. However, longer and shorter treatment times than those mentioned are also possible.

The procedure according to the invention can also be carried out continuously. To this end, one can for instance feed the starting materials continuously into a stirrer vessel and continuously remove the slurry. The residence time of the slurry is adjusted in such a way that a sufficient deposition of the surfactant that renders hydrophobic takes place, on the filler.

Mineral fillers that have to be treated in the procedure according to the invention include, in first place, carbonates such as calcium carbonate and dolomite, but also other customary fillers such as kaolin, barium sulfate, mica, asbestos, talc, quartz meal. Mixtures of fillers can also be used. As a rule, the mineral fillers have particle sizes in the range of 0.1 to 100  $\mu\text{m}$ .

The mineral fillers obtained by the procedure according to the invention can be used as such, in the form of an aqueous slurry, but also after drying, as additives,

-12-

in numerous areas. Preferred application areas for treated fillers are the manufacture of paper, adhesives, coating agents, sealing compositions, rubber and plastic compositions.

In comparison to untreated filler, the fillers obtained with the procedure according to the invention are furthermore characterized by a higher resistance to water, better weathering resistance, lower swelling capability or higher surface smoothness, where the latter property leads to a better cleaning capability of the film surface.



The invention is further elucidated in the examples. All data on parts and percentages are weight-based, unless otherwise specified.

### Example 1

Mix 20 parts stearic acid, 70 parts water and 10 parts 2-amino-2-methyl-1-propanol to a soap-like mass in a glass container. Dissolve 10 part of this soap in 300 parts H<sub>2</sub>O and add, while stirring, 200 parts of a calcium carbonate (particle size in the range of 0.5-20  $\mu$ m). Continue stirring for about 5 min and obtain a stable filler suspension of a filler treated with approx. 1 % stearic acid is obtained. The usual amounts of tensides and/or thickeners can be added to increase storage stability. The same result is obtained if the filler in water is preplaced and the soap is mixed in afterwards.

-13-

The aqueous filler suspension can be used as such, or after drying, in the processing of polyvinyl chloride as additive. Drying can be accomplished in the usual equipment and following standard operating procedures for the drying of fillers.

In another implementation form of the procedure according to the invention, the soap can be added already before, during or after the milling process, using the same or increased amounts of starting materials. After drying, the filler so treated behaves just like the filler prepared by a dry process with the stearic acid treatment. It is hydrophobic and very difficult to disperse without adding a tenside in water.

### Example 2

Mix the following materials until a homogeneous solution is obtained:

Water	20 parts by weight
Soybean oil fatty acid (distilled)	30 parts by weight
NH <sub>4</sub> OH (25 %)	15 parts by weight
Diethylene glycol monobutyl ether	20 parts by weight
Isopropanol	<u>15 parts by weight</u>
	100 parts by weight

This composition contains diethylene glycol monobutyl ether and isopropanol in order to solubilize the ammonium soap of the soybean oil fatty acid in this concentrated form. The composition is miscible with water in all proportions and is stable also at low temperatures.



A calcium carbonate in an aqueous suspension is treated as in Example 1 with the ammonium soap of the soybean oil fatty acid.

A mineral filler treated in this manner is especially suitable as additive in the manufacture of latex (dispersion) paints. Such dispersion paints yield paint coats of increased elasticity, with improved hydrophobic properties and excellent scouring resistance.

### Example 3

This example shows the effect of the procedure according to the invention in the treatment of one or several fillers, on the scouring value of coatings that contain such fillers.

The following test paste was manufactured in a high-shearing stirrer device, for comparison:

Water	100.0 parts by weight
Acrylate-based dispersant	25.0 parts by weight
Ammonia (25 %)	3.0 parts by weight
Defoaming agent	0.6 parts by weight
Preservation agent	2.0 parts by weight
2 % cellulose ether	190.0 parts by weight
Titanium dioxide (rutile)	80.0 parts by weight
Marble powder (0.1-20 $\mu$ m)	350.0 parts by weight
Calcined kaolin (PoleStar 200P)	100.0 parts by weight
Micronized talc	50.0 parts by weight
Test benzine	8.0 parts by weight
Diethylene glycol monobutyl ether acetate	6.0 parts by weight

Dispersion paints were manufactured from this test paste, by adding 8, 9, 10 or 12 % of a 50 % aqueous dispersion of a styrene-butyl acrylate copolymer. The compositions of the dispersion paints are given below:

- No. 1: 920 parts by weight paste + 80 parts by weight dispersion
- No. 2: 910 parts by weight paste + 90 parts by weight dispersion
- No. 3: 900 parts by weight paste + 100 parts by weight dispersion
- No. 4: 880 parts by weight paste + 120 parts by weight dispersion



The coats of this coating paint served as comparison standards in an evaluation of the scouring resistance according to DIN 53 778, to evaluate the effectiveness of the procedure according to the invention.

Scouring resistance according to DIN 53 778:

<u>Test</u>	<u>Scouring cycles</u>
No. 1	950
No. 2	1300
No. 3	2200
No. 4	4000

The mixture of Example 2 (approx. 30 % active principle concentration) was used for the filler surface treatment. The amount of active principle was approx. 0.7 parts for 100 parts of filler – or the filler mixture - to be treated.

The following test paste was prepared in the same stirring device. Due to the sequence of addition maintained, only the marble powder (0.1-20  $\mu\text{m}$ ) was

-16-

treated with the surfactant that renders hydrophobic.

The composition of the test paste was as follows:

Water	100.0 parts by weight
Mixture from Example 2	8.2 parts by weight
Marble powder	350.0 parts by weight
2 % cellulose ether	190.0 parts by weight
Preservation agent	2.0 parts by weight
Defoaming agent	0.6 parts by weight
Acrylate-based dispersant	25.0 parts by weight
Ammonia (25 %)	3.0 parts by weight
Titanium dioxide (rutile)	80.0 parts by weight
Kaolin	100.0 parts by weight
Micronized talc	50.0 parts by weight
Test benzine	8.0 parts by weight
Diethylene-glycol monobutyl ether acetate	6.0 parts by weight

With this test paste – which except for the content in surfactant that renders hydrophobic is identical to the standard comparison substance – dispersion paints were prepared by addition of 8, 10 and 12 % of the same dispersion of a styrene-butyl acrylate polymer.

The dispersion paints had the following composition:



No. 5: 920 parts by weight paste + 80 parts by weight dispersion  
 No. 6: 900 parts by weight paste + 100 parts by weight dispersion  
 No. 7: 880 parts by weight paste + 120 parts by weight dispersion

-17-

Scouring resistance according to DIN 53 778:

<u>Test</u>	<u>Scouring cycles</u>
No. 5	3300
No. 6	8000
No. 7	> 10,000

In order to further demonstrate the effectiveness and flexibility of the procedure according to the invention, in the following test a filler mixture was surface-treated under stirring. The components were added to the stirrer vessel in the following sequence.

Water	100.0 parts by weight
Mixture from Example 2	5.3 parts by weight
Marble powder (0.1-20 $\mu$ m)	350.0 parts by weight
Kaolin	100.0 parts by weight
2 % cellulose ether	190.0 parts by weight
Preservation agent	2.0 parts by weight
Defoaming agent	0.6 parts by weight
Acrylate-based dispersant	25.0 parts by weight
Ammonia (25 %)	3.0 parts by weight
Titanium dioxide (rutile)	80.0 parts by weight
Micronized talc	50.0 parts by weight
Test benzine	8.0 parts by weight
Diethylene-glycol monobutyl ether acetate	6.0 parts by weight

With this test paste, which contained surface-treated calcium carbonate and surface-treated kaolin, dispersion paints were prepared by addition of 7, 8, 10 and 12 % of the dispersion already defined, of styrene-butyl acrylate copolymer.

-18-

The composition of the dispersion paints is given below:

No. 8: 930 parts by weight paste + 70 parts by weight dispersion  
 No. 9: 920 parts by weight paste + 90 parts by weight dispersion  
 No. 10: 900 parts by weight paste + 100 parts by weight dispersion  
 No. 11: 880 parts by weight paste + 120 parts by weight dispersion



Scouring resistance according to DIN 53 778:

<u>Test</u>	<u>Scouring cycles</u>
No. 8	2000
No. 9	6000
No. 10	> 10,000
No. 11	> 20,000

Summary of results:

Without filler treatment

<u>Tests</u>	<u>Dispersant fraction</u>	<u>Scouring cycles</u>
No. 1	8 %	950
No. 2	9 %	1300
No. 3	10 %	2200
No. 4	12 %	4000

Only marble powder with 0.7 wt.-% surface-treated

No. 5	8 %	3300
No. 6	10 %	8000
No. 7	12 %	> 10,000

-19-

Marble powder and kaolin with 0.7 wt.-% surface-treated

No. 8	7 %	2000
No. 9	8 %	6000
No. 10	10 %	> 10,000
No. 11	12 %	> 20,000

The tests show that due to the surface treatment of the fillers with surfactants that render hydrophobic, the scouring resistance of the dispersion paints increases considerably. For wash-fast paints the scouring resistance according to DIN 53 778 lies near at least 1000 scouring cycles, whereas in test 8 with surface-treated fillers according to the invention, even at a dispersant fraction of 7 wt.-% a scouring resistance of 2000 scouring cycles is achieved.

#### Example 4

In a 3 L glass beaker preplace 1000 ml water and 14.3 g of a 70 % colophony-sodium soap. Next disperse into this solution 1000 g of a 10  $\mu$ m chalk\*, with



stirring. A 50 % aqueous chalk slurry is obtained, surface-treated with approx. 1 wt.-% colophony (relative to filler). This slurry can be used as needed, either directly as such, or it can be converted by filtration and subsequent drying to a

-20-

powdery chalk treated with colophony. Such a treated chalk can be advantageously used as reinforcing filler, for instance in rubber or plastic mixtures. It is significant that such a filler cannot be manufactured by a dry process with the currently used surface treatment, as described in DE-PS 9 58 830 and DE-OS 27 27 845, since with the procedure there used only a lumpy filler material is obtained, which at the same time also cements the mixing device.

In contrast to this, the procedure according to the invention leads to a homogeneous distribution of the colophony on the filler material surface. Even after drying, a non-adhesive, flowable filler is obtained that does not block and requires practically no after-milling.

#### Example 5

This example examined the effect of a chalk treated according to the invention on the properties of a paper filled with this chalk.

The following sheets were manufactured on a laboratory sheet maker:

- 1) Pure chemical pulp
- 2) Chemical pulp + chalk (untreated)
- 3) Chemical pulp + a suspension in water of chalk treated with approx. 1 % colophony, as described in Example 4.

-21-

In test 3, the aqueous slurry of the treated filler was used as obtained.

The ash content and bursting pressure of the sheets manufactured were measured.

---

\* Paris chalk P 5, Bassermann + Co.



Test No.	Ash content	Bursting pressure
1	0.5 %	100 %
2	3.5 % of which 3.0 % as CaO equivalent to 5.36 % $\text{CaCO}_3$	86 %
3	5.0 % of which 4.5 % as CaO equivalent to 8.04 % $\text{CaCO}_3$	102 %

The chalk of test 3, treated with colophony according to the invention, showed the best results.

Surprisingly, a higher bursting pressure was also measured with a higher degree of filling (higher ash content). Apparently the colophony treatment contributes to solidifying the paper mass and hence, to a higher bursting pressure.

-22-

#### Example 6

In the manufacture of thermoplastic shoe soles, a customary mixture could contain only 10 parts by weight of a natural micro-dolomite, for quality reasons.

In an otherwise identical mixture, a micro-dolomite was used that had been surface-treated as in Example 4.

Surprisingly, the filler fraction could be increased to 15 parts by weight, without incurring quality disadvantages, such as deterioration in abrasion, crack resistance, transparency or increased Mooney viscosity.

Consequently, thanks to the micro-dolomite surface-treated according to the invention, the filler fraction could be increased by 50 % without quality loss, thereby considerably reducing production costs.

